

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

(11) N° de publication :  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

2 793 165

(21) N° d'enregistrement national :

99 05854

(51) Int Cl<sup>7</sup> : B 01 F 3/08, A 23 L 1/24, B 01 F 17/00

(12)

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(22) Date de dépôt : 07.05.99.

(30) Priorité :

(43) Date de mise à la disposition du public de la demande : 10.11.00 Bulletin 00/45.

(56) Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : Se reporter à la fin du présent fascicule

(60) Références à d'autres documents nationaux apparentés :

(71) Demandeur(s) : AMORA MAILLE Société anonyme — FR et CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE CNRS — FR.

(72) Inventeur(s) : LEAL CALDERON FERNANDO, BIBETTE JEROME et GUIMBERTEAU FLORENCE.

(73) Titulaire(s) :

(74) Mandataire(s) : CABINET HIRSCH.

(54) NOUVELLES EMULSIONS EAU-DANS-HUILE OU HUILE-DANS-EAU-DANS-HUILE.

(57) L'invention a pour objet une émulsion eau-dans-huile ou huile-dans-eau-dans-huile alimentaire fluide, dont la phase aqueuse comprend un épaississant hydrophile et dont la phase huileuse continue comprend un tensio-actif lipophile et un phytostérol.

L'invention vise particulièrement les vinaigrettes constituées des émulsions selon l'invention.

FR 2 793 165 - A1



NOUVELLES EMULSIONS EAU-DANS-HUILE  
OU HUILE-DANS-EAU-DANS-HUILE

L'invention a pour objet de nouvelles émulsions eau-dans-huile (émulsion inverse) et huile-dans-eau-dans-huile (émulsion double inverse), notamment alimentaires. Les sauces vinaigrettes actuellement sur le marché sont des émulsions de type huile-dans-eau. Elles présentent de nombreux inconvénients, parmi lesquels on peut citer :

10 - perception acide très marquée (l'acide acétique est présent dans l'eau qui constitue la phase continue) qui conduit à des qualités gustatives très éloignées des vinaigrettes traditionnellement préparées; la valeur du pH ne peut cependant pas être ajustée car il  
15 se poserait alors des problèmes de stabilité microbienne ;

- ce même caractère acide très marqué provoque, par contact direct de la phase aqueuse acide sur les végétaux, une oxydation rapide ("cuisson" de la salade) ;

20 - pouvoir nappant trop faible du fait de la nature de la phase continue de ces émulsions: les végétaux sont en général des composés hydrophobes sur lesquels une phase continue aqueuse n'assure pas un bon mouillage;

25 - texture trop gélifiée qui accentue encore ce faible pouvoir nappant.

Ainsi, ces produits ne répondent pas à l'attente du consommateur car ils sont trop éloignés, en termes de goût et de texture, des vinaigrettes "maison", qui sont, rappelons-le, des émulsions eau-dans-huile.

30 On recherche donc une émulsion eau-dans-huile, fluide et stable, dont la phase aqueuse dispersée est constituée au moins en partie de vinaigre et dont la phase continue est de l'huile.

35 Les émulsions du type eau-dans-huile actuellement connues dans le domaine agro-alimentaire sont du type margarine, c'est-à-dire des produits pâteux, et qui sont préparés dans des conditions opératoires extrêmement précises afin de contrôler la cristallisation de la phase

huileuse ou grasse: A l'évidence, ce type d'émulsion et de procédé ne peut répondre au problème posé avec la vinaigrette.

Par ailleurs, si on cherche à préparer une  
5 vinaigrette eau-dans-huile par simple mélange d'une phase aqueuse avec une phase huileuse, à des cisaillements divers, on n'obtient pas d'émulsion stable. De la même façon que les vinaigrettes "maison", les émulsions ainsi préparées ne sont pas stables et sont sujettes au  
10 déphasage.

Le brevet EP-A-0 664 677 au nom d'Unilever décrit une vinaigrette de type eau-dans-huile qui est censée être liquide et stable. Cependant, la proportion d'huile est très importante, de 50 à 90 % en poids (dans les exemples  
15 selon un ratio huile/eau de 3/1) et donc la vinaigrette finale est trop riche en huile. La stabilisation obtenue dans ce brevet est due à l'ajout à la phase huileuse d'une matière grasse solide qui joue le rôle d'un agent structurant. L'ajout de cette matière grasse solide pose  
20 le même problème que le procédé visé ci-dessus pour la margarine, à savoir un contrôle précis des conditions opératoires : dissolution à chaud de la graisse solide dans l'huile, cristallisation contrôlée (cisaillement et température contrôlés avec précision). Ainsi, ce document  
25 ne permet pas d'obtenir de façon simple une vinaigrette à teneur en phase aqueuse relativement élevée (par exemple supérieure à 50%) et fluide.

Ainsi, rien dans l'art antérieur ne permet d'obtenir une vinaigrette fluide, stable, ayant des propriétés  
30 organoleptiques et de texture proches de celles d'une vinaigrette "maison".

L'invention fournit donc une émulsion eau-dans-huile ou huile-dans-eau-dans-huile alimentaire fluide et stable, dont la phase aqueuse comprend un épaississant  
35 hydrophile et dont la phase huileuse continue comprend un tensio-actif lipophile et un phytostérol.

Selon un mode de réalisation, le tensio-actif lipophile est un polyglycéroléster d'acide ricinoléique.

Selon un autre mode de réalisation, le tensio-actif lipophile est présent à une concentration inférieure ou 5 égale à 0,4% en poids, par rapport au poids de l'émulsion.

Selon un autre mode de réalisation, le phytostérol est du  $\beta$ -sitostérol.

Selon un autre mode de réalisation, le phytostérol 10 est présent à une concentration de 0,05 à 10% en poids, de préférence entre 0,1 et 1% en poids, par rapport au poids de l'émulsion.

Selon un autre mode de réalisation, l'épaississant hydrophile est de la gomme de cellulose ou 15 carboxymethylcellulose de sodium (CMC).

Selon un autre mode de réalisation, l'épaississant hydrophile est présent à une concentration de 0,1 à 5% en poids, de préférence entre 0,8 et 2%, par rapport au total de l'émulsion.

20 Selon un autre mode de réalisation, la phase aqueuse de l'émulsion comprend un soluté, de préférence à une concentration comprise entre 0,1 et 20% en poids, par rapport au poids de l'émulsion finale, plus préférentiellement entre 3 et 12%.

25 Selon un autre mode de réalisation, la phase aqueuse de l'émulsion comprend du chlorure de sodium, de préférence à une concentration comprise entre 2 et 10% en poids, par rapport au poids de l'émulsion finale.

Selon un autre mode de réalisation, le pH de la phase 30 aqueuse est inférieur à 4, de préférence de 3 à 3,5.

Selon un autre mode de réalisation, la phase aqueuse comprend un tensio-actif hydrophile à hauteur de 0,01 à 5% en poids, de préférence de 0,5 à 3% en poids, par rapport au poids total de l'émulsion.

35 Selon un autre mode de réalisation, l'émulsion comprend, en poids, de 30 à 70 % de phase dispersée, de préférence de 50 à 65%.

Selon un autre mode de réalisation, l'émulsion présente une viscosité, mesurée sous un cisaillement de  $1\text{ s}^{-1}$ , inférieure à 5 Pa.s, de préférence inférieure à 2 Pa.s.

5 Selon un autre mode de réalisation, l'émulsion est une émulsion eau-dans-huile.

Selon encore un autre mode de réalisation, l'émulsion est une émulsion huile-dans-eau-dans-huile.

10 L'invention a encore pour objet une vinaigrette constituée d'une émulsion eau-dans-huile ou d'une émulsion huile-dans-eau-dans-huile selon l'invention.

L'invention est maintenant décrite plus en détail dans la description qui suit.

#### L'émulsion

15 L'invention permet la fabrication d'émulsions eau-dans-huile ou huile-dans-eau-dans-huile fluides et stables, et qui présentent des phénomènes réduits de coalescence ou de sédimentation.

L'invention a pour objet une telle émulsion  
20 comprenant un émulsifiant lipophile, de préférence du PRPG (Polyricinoléate de polyglycerol), et un phytostérol, de préférence du  $\beta$ -sitostérol dans la phase huileuse continue ainsi qu'un épaississant hydrophile dans la phase aqueuse.

25 Le terme de "fluide" est pris dans son sens classique, et indique que l'émulsion est versable. L'invention permet la préparation d'émulsions de type vinaigrette qui sont nettement plus fluides que les vinaigrettes huile-dans-eau du marché actuel. A titre 30 d'exemple, la viscosité, en Pa.s, mesurée à  $1\text{ s}^{-1}$  pour une vinaigrette huile-dans-eau du commerce, est d'environ 11 Pa.s. Les émulsions vinaigrette selon l'invention peuvent atteindre des viscosités très faibles, inférieures à 10 Pa.s, voire inférieures à 5 Pa.s, de préférence 35 inférieures à 2 Pa.s, les viscosités étant mesurées à ce cisaillement de  $1\text{ s}^{-1}$  (et à la température ambiante de 25°C). Ainsi, à la différence des vinaigrettes huile-dans-eau du commerce, les vinaigrettes selon l'invention

peuvent être versées très facilement. Par ailleurs, outre leur fluidité, les vinaigrettes selon l'invention ont un pouvoir nappant amélioré: le même effet nappant peut être obtenu avec jusqu'à 2 fois moins de vinaigrette, par 5 comparaison avec une vinaigrette huile-dans-eau du commerce.

L'émulsion est considérée comme stable si aucun déphasage n'est observé visuellement, en surface ou au fond du récipient de conservation au cours d'un stockage 10 à 5°C ou à 23°C. De préférence, l'émulsion est stable au moins douze mois à 4°C et/ou 1 mois à 23°C. En fait, les émulsions selon l'invention ne présentent aucun signe de coalescence et la sédimentation (phénomène réversible par simple agitation manuelle) est extrêmement réduite à 23°C 15 et quasi-nulle à 4°C (température du réfrigérateur).

Dans le domaine alimentaire, l'invention trouve naturellement son application pour la préparation de sauces émulsionnées, et notamment de vinaigrettes, sauces vinaigrettes, etc. Les vinaigrettes selon l'invention 20 sont remarquablement proches, tant du point de vue organoleptique que du point de vue de la texture, des vinaigrettes "maison". L'invention vise donc les émulsions alimentaires, et en particulier les vinaigrettes, sauces vinaigrettes, sauces salades, sauces 25 crudités, vinaigrettes allégées et autres. Le terme "vinaigrette" est compris comme un terme générique regroupant toutes les formes évoquées ci-dessus.

L'émulsion selon l'invention comprend en général une phase aqueuse dispersée représentant de 30 à 70% en 30 poids, par rapport au poids total de l'émulsion, de préférence de 50 à 65%.

Quand il s'agit d'une émulsion huile-dans-eau-dans-huile, la phase huileuse est répartie entre l'intérieur (huile interne) des gouttelettes de phase aqueuse et 35 l'extérieur (phase continue externe). Le partage se fait à hauteur par exemple de 20 à 60% en poids pour l'huile interne et de 10 à 50% en poids pour l'huile externe, par rapport au poids final de l'émulsion double-inverse.

L'émulsion double-inverse finale comprend (comme l'émulsion inverse simple) par exemple de 30 à 70%, de préférence de 50 à 65%, en poids par rapport au poids final de l'émulsion, de phase aqueuse.

5 La phase aqueuse

La phase aqueuse dispersée comprend un épaississant hydrophile, qui sera décrit plus en détail ci-dessous. La phase aqueuse dispersée est bien entendu constituée d'eau avec divers additifs. Dans le cas des vinaigrettes, cette 10 phase aqueuse comprend du vinaigre, éventuellement dilué dans de l'eau et/ou enrichi en acide, par exemple citrique ou acétique. Le vinaigre est classique, par exemple de cidre, de vin rouge, de vin blanc, d'alcool, de framboise, balsamique, etc..

15 La phase aqueuse peut contenir un soluté, de préférence à une concentration de 0,1 à 20%, plus préférentiellement entre 3 et 12%, par rapport au poids final de l'émulsion. Le soluté est un sel (NaCl, KCl, etc.) et/ou un sucre (glucose, maltodextrines, fructose).  
20 Le soluté peut améliorer la stabilité de l'émulsion finale, par le phénomène de "Salting-out".

Dans le cas de la vinaigrette, le pH de la phase aqueuse est de préférence maintenu à un niveau suffisamment bas, par exemple inférieur à 4, de l'ordre 25 de pH = 3 à 3,5 afin notamment d'assurer la stabilité microbienne.

La phase aqueuse peut aussi contenir un tensio-actif hydrophile de HLB élevée, supérieure à 11. Ce tensio-actif, lorsqu'il est présent, est présent à hauteur de 30 0,01 à 5% en poids, de préférence de 0,5 à 3% en poids, par rapport au poids total de l'émulsion. Ce tensio-actif hydrophile est avantageusement présent lorsque l'émulsion est une émulsion double inverse. Ce tensio-actif hydrophile est utile pour la préparation de la première 35 émulsion huile-dans-eau, comme il sera décrit ci-dessous. Ce tensio-actif est avantageusement un composé naturel que l'on peut utiliser selon le principe du quantum satis (il n'y a alors pas de teneur légale maximale). A titre

d'exemple, on peut citer les protéines de lait, les lécithines, etc.. On peut aussi utiliser des tensio-actifs de synthèse (soumis à réglementation) comme par exemple les Tween, alginate de propane-1,2-diol, amidon modifié, sucro-esters et sucro-glycérides, etc..

La phase aqueuse peut aussi contenir des agents tampons, anti-oxydants, stabilisants, arômes, agents épaississants ou structurants, analytes et autres. L'homme de l'art saura déterminer par des tests de routine les additifs à utiliser, qui seront notamment moutarde (ou arôme de), herbes, épices, etc..

#### L'épaississant

A titre d'agent épaississant pour la phase aqueuse, on peut citer: gomme xanthane, gomme arabique, gomme d'acacia, gomme de guar, gomme de cellulose ou carboxymethylcellulose de sodium (CMC), les pectines, les alginates, les éthers de cellulose (HPC, HEC, HMC, HPMC), farine de caroube, amidon, maltodextrine, gélatine, cellulose microcristalline, agarose, etc. Le choix de l'agent épaississant ou structurant, ainsi que sa quantité, appartient aux connaissances générales de l'homme de l'art.

On utilisera par exemple un épaississant d'un grade faible, i.e. ayant une viscosité à 1% en poids dans l'eau inférieure à 15 Pa.s, préférentiellement inférieure à 3 Pa.s. On utilisera l'épaississant à une concentration comprise entre 0,1 et 5% en poids, par rapport au total de l'émulsion, de préférence entre 0,8 et 2%.

L'épaississant préféré dans l'invention est la gomme de cellulose ou carboxymethylcellulose de sodium (CMC).

#### La phase huileuse continue

La phase huileuse continue est classique, sauf en ce qu'elle comprend un tensio-actif lipophile et un phytostérol, qui seront décrits plus en détail ci-dessous.

La phase huileuse est constituée d'huile non-soluble avec l'eau. A titre d'huile, on peut utiliser toutes les huiles, qu'elles soient végétales ou animales, ainsi que

les matières grasses en général. Dans le cas des vinaigrettes, cette phase huileuse est constituée principalement d'huile alimentaire, notamment d'origine végétale, telle que huile de tournesol, d'arachide, 5 d'olive, de colza, de soja, etc.. La situation est identique avec les émulsions double inverses, les phases étant aussi classiques (hormis les caractéristiques de l'invention).

Les émulsions selon l'invention peuvent 10 éventuellement aussi comprendre une matière grasse concrète. Celle-ci est utilisée comme composé permettant d'augmenter la viscosité (agent de texture). Elles sont intéressantes lors d'un stockage au réfrigérateur où la viscosité de la phase continue augmente considérablement, 15 ce qui réduit la vitesse de sédimentation. Ces matières grasses concrètes, lorsqu'elles sont utilisées, sont présentes à hauteur de 0,05 à 2% en poids, de préférence 0,05 à 1% en poids, par rapport au poids de l'émulsion finale.

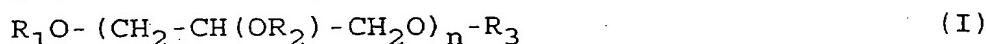
20 La phase aqueuse et/ou huileuse peut aussi contenir des additifs classiques, tels que arômes liquides, antioxydants, etc.. La phase huileuse peut notamment contenir un épaississant lipophile, en une quantité comprise entre 0,1 et 1% en poids, par rapport au poids 25 de l'émulsion. Cet épaississant peut être notamment le dioxyde de silicium modifié et hydrophobe ou des matières grasses concrètes hydrogénées (disponibles dans le commerce sous la dénomination "oil absorber").

#### Le tensio-actif

30 Le tensio-actif ou émulsifiant lipophile utilisé dans l'invention est classique, et est un tensio-actif de faible HLB, inférieure à 9. Le choix de l'émulsifiant, ainsi que la quantité de celui-ci, dépendent de l'utilisation finale de l'émulsion, des caractéristiques 35 du stockage, des réactions chimiques possibles, etc. L'homme du métier saura procéder au choix de l'émulsifiant approprié par des tests de routine.

A titre d'exemple, on peut citer: les mono-ou di-glycérides d'acides gras, les esters de mono- et di-glycérides; polyglycérols, polyesters de polyglycérols; les esters d'alcools gras éthoxylés; les esters de sorbitan; les esters gras; les alcanolamides gras; les phospholipides; le stéaroyl lactylate de sodium; les Span; etc.

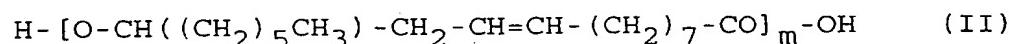
Dans l'invention, on préfère le polyglycérolester d'acide ricinoléique polycondensé (ou polyricinoléate de polyglycérol), ci-après PRPG, de formule :



où

n est égal de 2 à 12 ;

R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> et R<sub>3</sub> représentent chacun, indépendamment, H ou un acide ricinoléique de formule (II), l'un au moins représentant cet acide:



où

m est égal de 2 à 10.

De préférence, n = 3-10 et m = 2-7 ; plus préférentiellement, n = 2-3 et m = 4-6.

Des exemples de PRPG du commerce sont Admul Wol 1403, (Quest), RADIAMULS Poly 2253 (Fina) et Grindsted PGPR 90 (Danisco).

La quantité d'émulsifiant utilisé dépend de l'utilisation finale. A titre d'exemple, certaines émulsions de l'invention peuvent contenir jusqu'à 20 % en poids d'émulsifiant par rapport au poids de l'éulsion. De façon générale, l'émulsifiant représente par exemple jusqu'à 6% en poids, par rapport au poids de l'éulsion. Dans certains cas, la quantité d'émulsifiant est limitée par une législation en vigueur; c'est le cas par exemple de la vinaigrette, dans laquelle la quantité d'émulsifiant est réglementée et reste faible. A titre d'exemple, selon cette réglementation, la quantité d'émulsifiant PRPG est au plus de 0,4 % en poids, par rapport au poids final de l'éulsion.

L'émulsifiant se trouve dans la phase huileuse, à laquelle il est ajouté de préférence au départ.

Selon un mode avantageux, l'émulsifiant utilisé est un polyglycérol ester d'acides ricinoléique, présent à 5 une concentration inférieure à 0,4% en poids, par rapport au poids de l'émulsion.

#### Le phytostérol

L'émulsion eau-dans-huile ou huile-dans-eau-dans-huile selon l'invention comprend aussi un phytostérol 10 (ayant un effet stabilisant). Les phytostérols comprennent notamment le cholestérol, le campestérol, le stigmastérol et le  $\beta$ -sitostérol. Les homologues saturés (les stanols) sont aussi envisagés. Dans l'invention, on préférera l'utilisation du  $\beta$ -sitostérol, qui outre sa 15 fonction d'agent stabilisant, offre sa fonction plus classique d'agent hypoglycémiant et anticholestérolémiant. La concentration en  $\beta$ -sitostérol peut varier par exemple de 0,05 à 10% en poids, de préférence entre 0,1 et 1% en poids, par rapport au poids 20 final de l'émulsion. Les phytostérols, de par leur caractère lipophile, sont présents dans la phase huileuse continue.

Cet effet stabilisant drastique des phytostérols, notamment du  $\beta$ -sitostérol, associé à un émulsifiant 25 lipophile sur les émulsions eau-dans-huile et huile-dans-eau-dans-huile est surprenant, et constitue un résultat inattendu.

#### La phase huileuse dispersée

La phase huileuse dispersée est similaire, de façon 30 générale, à la phase huileuse continue, et comprend les mêmes ingrédients principaux. La phase huileuse (interne) dispersée peut contenir certains additifs, mais il n'est pas nécessaire qu'elle contienne le tensio-actif lipophile de faible HLB ni le phytostérol. De préférence, 35 la phase huileuse interne ne comprend ni tensio-actif ni phytostérol.

Le procédé de préparation

Les émulsions selon l'invention peuvent être préparées par tout procédé approprié. L'homme du métier pourra choisir le procédé le plus adapté en fonction de 5 l'émulsion à obtenir, des composants de départ, du matériel, etc.. Tout appareil qui permet une émulsification est approprié, que l'émulsification se fasse en régime laminaire, turbulent, sur membrane, sous pression, sous vide, etc.. Lorsque des constituants 10 solides ou pâteux sont utilisés, ils sont de préférence solubilisés à chaud dans tout ou partie de l'huile. La température nécessaire à la solubilisation de ces constituants sera déterminée au cas par cas par l'homme du métier (typiquement 60°C). L'émulsification sera 15 réalisée de préférence lorsque la phase huileuse est à une température d'environ 25 à 30°C et cela de préférence avant recristallisation des constituants solides ou pâteux. D'autres conditions opératoires sont cependant possibles. On donne ci-après quelques exemples de 20 procédés.

Selon un premier mode de réalisation, on prépare une émulsion eau-dans-huile monodisperse en régime laminaire. Le procédé est un procédé d'émulsification en deux étapes, la première étape comprenant la fabrication d'un 25 prémix et la seconde étape la dilution de ce prémix. L'étape de préparation du prémix peut être considérée comme une étape d'émulsification en phase épaisse. Ce prémix est le résultat du mélange (dispersion) de la phase aqueuse de l'émulsion finale eau-dans-huile dans 30 une partie de la phase huileuse composée des différents constituants de cette phase et de par exemple 5 à 25% de l'huile, par rapport au poids final d'émulsion. Ce prémix peut être considéré comme une émulsion intermédiaire. Le milieu constituant la phase continue du prémix est en 35 général viscoélastique. Pour la préparation de ce prémix, on peut utiliser plusieurs techniques, ce que l'homme de l'art appréciera. En général, le cisaillement appliqué pour obtenir le prémix ou émulsion intermédiaire est par

exemple dispensé par une turbine générant un cisaillement de 100 à 15000 s<sup>-1</sup>. Les divers constituants du prémix peuvent être ajoutés en continu ou non. On peut aussi placer tous les ingrédients dans un récipient et appliquer un cisaillement tel que l'on obtienne l'émulsion intermédiaire. Pour la préparation du prémix, tout appareil assurant une émulsification est approprié, tel qu'un homogénéiseur (type Ultra-Turrax). Pour la préparation de l'émulsion finale, le prémix est simplement dilué dans ce qui reste du constituant huile de la phase huileuse. Cette étape de dilution est simplement mise en oeuvre par mélange du prémix et du reste du constituant de la phase huileuse. Cette étape se fait par exemple à un cisaillement faible, par exemple dispensé par une turbine tournant à une vitesse inférieure à 200 tpm. A titre d'exemple, cette étape peut se faire dans un mélangeur à pales tournant à une vitesse faible.

Selon un second mode de réalisation, on prépare une émulsion eau-dans-huile polydisperse en régime turbulent. Cette voie de préparation consiste à homogénéiser directement les phases aqueuse et huileuse à l'aide de tout appareil assurant une dispersion-homogénéisation. Un exemple de ce type d'appareil est l'Ultra-Turrax. De par la nature du cisaillement appliqué (régime turbulent - fragmentation recombinaison), l'émulsion est polydisperse.

Selon un troisième mode de réalisation, on prépare une émulsion huile-dans-eau-dans-huile. Ce type d'émulsion nécessite un procédé en deux étapes. Dans un premier temps on prépare une émulsion directe, puis cette émulsion huile-dans-eau est dispersée dans une solution huileuse (huile, tensio-actif de faible HLB et phytostérol). L'émulsion directe huile-dans-eau peut être produite en phase épaisse ou en régime turbulent selon qu'une émulsion monodisperse est souhaitée ou non. Typiquement, on disperse le tensio-actif de haute HLB dans toute ou partie de la phase aqueuse additionnée de

l'agent épaississant hydrophile. La phase huileuse interne est alors dispersée.

L'émulsion finale est préparée par incorporation progressive sous faible cisaillement (cisaillement de 10 à 1000 s<sup>-1</sup>) de l'émulsion directe dans le reste de la phase continue comportant un tensio-actif lipophile de faible HLB et le phytostérol.

Les exemples suivants illustrent l'invention sans la limiter, l'invention étant susceptible de nombreuses 10 variantes aisément accessibles à l'homme de l'art et ne devant pas être limitée aux modes de réalisation particuliers qui sont décrits.

#### Caractérisation de la stabilité

La stabilité des émulsions fabriquées est étudiée 15 selon deux critères : le taux de rupture par coalescence et le taux de sédimentation. Sur les émulsions produites sont pratiqués les tests suivants :

- mesure des hauteurs de décantation (h) par rapport à la hauteur totale (H) d'un échantillon placé dans une 20 éprouvette en polypropylène de 100 ml à 4, 23 et 40°C.

- centrifugation à 4 et 23°C pour une accélération de 400 g pendant 15 minutes. Détection éventuelle de coalescence en fond de tube et mesure de la hauteur de décantation par rapport à la hauteur totale de 25 l'échantillon.

#### Exemple 1 : émulsion eau-dans-huile

La composition de l'émulsion réalisée est la suivante :

	Ingrédient	%
Phase aqueuse dispersée	CMC	1,2
	Sucre	3,0
	NaCl	4,8
	Eau	12,0
	Vinaigre	39,0
Phase continue lipidique	Arômes + Colorants	0,8
	PRPG	0,4
	$\beta$ -sitostérol	0,7
	Epaississant de l'huile (Oil absorber)	0,2
	Huile	37,9

Le sel, le sucre et la gomme de cellulose (CMC) sont mélangés à sec dans une cuve. On incorpore ensuite environ 15 % de vinaigre en poids, par rapport au poids total de vinaigre de la formule pour homogénéisation. Enfin, l'intégralité de la phase aqueuse est additionnée sous agitation. La complète solubilisation de la gomme de cellulose est atteinte après environ 2 heures à température ambiante. La phase aqueuse est prête pour émulsification.

Dans une cuve supportant le chauffage, on place l'épaississant lipophile, le phytostérol, le PRPG et l'huile. On porte ce mélange à 60°C sous agitation jusqu'à complète solubilisation des composés solides. On laisse refroidir jusqu'à environ 25-30°C. La phase huileuse est prête pour l'émulsification qui sera pratiquée avant recristallisation des solides (le temps ouvert est d'environ 1 heure).

On rassemble enfin les phases aqueuses et huileuse dans une cuve où elles seront tout d'abord homogénéisées grossièrement à l'aide d'une pâle d'agitation, puis plus

finement à l'aide d'un disperseur-homogénéiseur type Ultra-Turrax. L'émulsification se fait en 2 minutes.

L'émulsion ainsi préparée est très stable et ne présente que peu de sédimentation à température ambiante.

- 5 Au réfrigérateur, on n'observe aucune évolution.

Exemple 2 : émulsion huile-dans-eau-dans-huile

La composition de l'émulsion réalisée est la suivante :

	Ingrédient	%
Phase huileuse interne	Arômes + Colorants Huile	0,4 19,6
Phase aqueuse dispersée	CMC Sucre NaCl Eau Vinaigre Protéines de Lactosérum	1,5 3,0 4,8 12,0 36,7 2,0
Phase huileuse externe	Arômes + Colorants PRPG $\beta$ -sitostérol Epaississant de l'huile (Oil absorber) Huile	0,4 0,4 0,4 0,8 18,1

- 10 Le sel, le sucre et la gomme de cellulose (CMC) sont mélangés à sec dans une cuve. On incorpore ensuite environ 15 % de vinaigre en poids, par rapport au poids total de vinaigre de la formule pour homogénéisation. Enfin, l'intégralité de la phase aqueuse est additionnée 15 sous agitation. La complète solubilisation de la gomme de cellulose est atteinte après environ 2 heures à température ambiante. On incorpore ensuite le tensioactif de haute HLB (protéines de lactosérum) et la phase

huileuse interne. L'émulsification est réalisée à l'aide d'un homogénéiseur type Ultra-Turrax. L'émulsion directe ainsi produite est très stable, le diamètre des gouttelettes d'huile est compris entre 0,1 et 10  $\mu\text{m}$ .

5 Dans une cuve supportant le chauffage, on place la phase huile externe (épaississant lipophile, phytostérol, PRPG et l'huile externe). On porte ce mélange à 60°C sous agitation jusqu'à complète solubilisation des composés solides. On laisse refroidir jusqu'à environ 25-30°C. La  
10 phase huileuse est prête pour l'émulsification qui sera pratiquée avant recristallisation des solides (le temps ouvert est d'environ 1 heure).

L'émulsion double est enfin obtenue par incorporation progressive sous faible agitation de l'émulsion directe  
15 de la phase huile externe. Typiquement, les globules doubles ont un diamètre compris entre 1 et 500  $\mu\text{m}$ .

L'émulsion ainsi préparée est très stable et ne présente que peu de sédimentation à température ambiante. Au réfrigérateur, on n'observe aucune évolution.

REVENDICATIONS

1.- Emulsion eau-dans-huile ou huile-dans-eau-dans-huile alimentaire fluide et stable, dont la phase aqueuse 5 comprend un épaississant hydrophile et dont la phase huileuse continue comprend un tensio-actif lipophile et un phytostérol.

2.- Emulsion selon la revendication 1, dans laquelle 10 le tensio-actif lipophile est un polyglycérolester d'acide ricinoléique.

3.- Emulsion selon la revendication 1 ou 2, dans laquelle le tensio-actif lipophile est présent à une 15 concentration inférieure ou égale à 0,4% en poids, par rapport au poids de l'émulsion.

4.- Emulsion selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans laquelle le phytostérol est du 20  $\beta$ -sitostérol.

5.- Emulsion selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans laquelle le phytostérol est présent à une concentration de 0,05 à 10% en poids, de 25 préférence entre 0,1 et 1% en poids, par rapport au poids de l'émulsion.

6.- Emulsion selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans laquelle l'épaississant 30 hydrophile est de la gomme de cellulose ou carboxymethylcellulose de sodium (CMC).

7.- Emulsion selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans laquelle l'épaississant 35 hydrophile est présent à une concentration de 0,1 à 5% en poids, de préférence entre 0,8 et 2%, par rapport au total de l'émulsion.

8.- Emulsion selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, dans lequel la phase aqueuse de l'émulsion comprend un soluté, de préférence à une concentration comprise entre 0,1 et 20% en poids, par rapport au poids de l'émulsion finale, plus préférentiellement entre 3 et 12%.

9.- Emulsion selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, dans lequel la phase aqueuse de l'émulsion comprend du chlorure de sodium, de préférence à une concentration comprise entre 2 et 10% en poids, par rapport au poids de l'émulsion finale.

10.- Emulsion selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, dans lequel le pH de la phase aqueuse est inférieur à 4, de préférence de 3 à 3,5.

11.- Emulsion selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, dans laquelle la phase aqueuse comprend un tensio-actif hydrophile à hauteur de 0,01 à 5% en poids, de préférence de 0,5 à 3% en poids, par rapport au poids total de l'émulsion.

12.- Emulsion selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, comprenant, en poids, de 30 à 70 % de phase dispersée, de préférence de 50 à 65%.

13.- Emulsion selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, présentant une viscosité, mesurée sous un cisaillement de  $1 \text{ s}^{-1}$ , inférieure à 5 Pa.s, de préférence inférieure à 2 Pa.s.

14.- Emulsion selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, qui est une émulsion eau-dans-huile.

15.- Emulsion selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, qui est une émulsion huile-dans-eau-dans-huile.

5 16.- Vinaigrette constituée d'une émulsion eau-dans-huile selon la revendication 14 ou d'une émulsion huile-dans-eau-dans-huile selon la revendication 15.

## REPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL  
de la  
PROPRIETE INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE  
PRELIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche

2793165

N° d'enregistrement  
nationalFA 571610  
FR 9905854

## DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendications concernées de la demande examinée
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1998, no. 04, 31 mars 1998 (1998-03-31) & JP 09 315955 A (LION CORP), 9 décembre 1997 (1997-12-09) * abrégé *	1, 2, 4, 5, 15, 16
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 011, no. 379 (C-463), 10 décembre 1987 (1987-12-10) & JP 62 148424 A (RIKEN VITAMIN CO LTD), 2 juillet 1987 (1987-07-02) * abrégé *	1, 2, 4, 5, 15, 16
Y	WO 94 08470 A (UNILEVER PLC ;UNILEVER NV (NL); HEERINGA AUKE JAN (NL); FOURNIER P) 28 avril 1994 (1994-04-28) * page 6, ligne 1 - ligne 23 * * exemples 1,2 * * revendications 1-4,7-9,11,12 *	1-3, 14, 16
A D	& EP 0 664 677 A ---	8-10, 12
Y	WO 97 42830 A (RITTER HEIKE ;UNILEVER PLC (GB); SANDE ROBERT LEO K M VAN DE (NL);) 20 novembre 1997 (1997-11-20) * page 4, ligne 1 - page 6, ligne 21 * * page 11, ligne 9 - ligne 28 * * revendications 1,3,6,7,9,11-13 *	1-3, 14, 16
A	---	5
Y	WO 95 17953 A (FMC CORP) 6 juillet 1995 (1995-07-06) * exemples 1,2,4 * * revendications 1,7-12 *	1-3, 14, 16
	---	-/-
1	Date d'achèvement de la recherche 26 janvier 2000	Examinateur Dekeirel, M
EPO FORM 1503 03.82 (P&C13)	CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES	T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		

RAPPORT DE RECHERCHE  
PRELIMINAIREétabli sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche2793165  
N° d'enregistrement  
nationalFA 571610  
FR 9905854

## DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Categorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendications concernées de la demande examinée
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1998, no. 08, 30 juin 1998 (1998-06-30) & JP 10 066855 A (LION CORP), 10 mars 1998 (1998-03-10) * abrégé * ---	1-3, 12, 14, 16
A	EP 0 897 671 A (UNILEVER PLC ; UNILEVER NV (NL)) 24 février 1999 (1999-02-24) * page 3, ligne 36 - ligne 55 * * exemple 6 * * revendications 1-7, 10, 11, 32, 33 * -----	1-16
DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL.7)		
1		
Date d'achèvement de la recherche 26 janvier 2000		
Examinateur Dekeirel, M		
<b>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</b> X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		
T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant		